

Bibliographic Information

Preparation of tetrahydropyrazolecarboxanilides and related compounds as pesticides. Fuchs, Rainer; Erdelen, Christoph; Turberg, Andreas; Mencke, Norbert. (Bayer A.-G., Germany). Ger. Offen. (1995), 36 pp. CODEN: GWXXBX DE 4416112 A1 19951109 Patent written in German. Application: DE 94-4416112 19940506. CAN 124:146148 AN 1995:997019 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

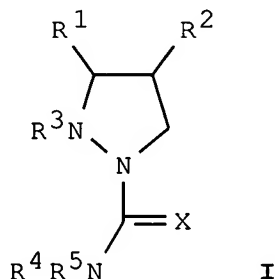
<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 4416112	A1	19951109	DE 1994-4416112	19940506
WO 9530657	A1	19951116	WO 1995-EP1537	19950424
W: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US				
RW: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG				
AU 9523460	A1	19951129	AU 1995-23460	19950424

Priority Application

DE 1994-4416112	19940506
WO 1995-EP1537	19950424

Abstract

Title compds. [I; R¹ = (substituted) aryl, heteroaryl; R² = (substituted) (benzanellated) 5-6 membered heterocyclyl; R³, R⁴ = H, (halo-substituted) alkyl, alkylcarbonyl, alkoxy carbonyl, alkylaminocarbonyl; R³R⁴ = CHR⁶, COCHR⁶, CO, COCO; R⁶ = H, alkyl; R⁵ = alkyl, cycloalkyl, (substituted) Ph], were prepd. Thus, 3-(4-chlorophenyl)-4-(1H-4-chloropyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolecarboxylic acid 4-trifluoromethoxyanilide in THF was treated with diisobutylaluminum hydride in hexane at -70° to room temp. to give a cis/trans mixt. of 3-(4-chlorophenyl)-4-(1H-4-chloropyrazol-1-yl)-2,3,4,5-tetrahydro-1-pyrazolecarboxylic acid 4-trifluoromethoxyanilide. The latter at 1000 ppm on filter paper gave a 100% kill of *Blattella germanica* and *Periplaneta americana*.



THIS PAGE BLANK (USPTO)



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 44 16 112 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 16 112.3
㉔ Anmeldetag: 6. 5. 94
㉕ Offenlegungstag: 9. 11. 95

㉙ Int. Cl.⁶:
C 07 D 231/16
C 07 D 471/08
C 07 D 487/08
A 01 N 47/38
A 01 N 43/90
// (C07D 471/08,
211:00,231:00) (C07D
487/08,231:00,
249:00)

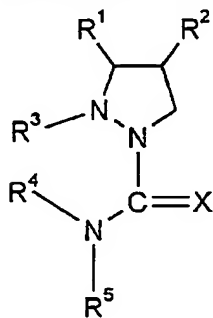
DE 4416112 A1

㉚ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉛ Erfinder:
Fuchs, Rainer, Dr., 42113 Wuppertal, DE; Erdelen,
Christoph, Dr., 42799 Leichlingen, DE; Turberg,
Andreas, Dr., 40699 Erkrath, DE; Mencke, Norbert,
Dr., 51381 Leverkusen, DE

㉜ Substituierte Tetrahydropyrazole

㉞ Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte Tetrahydropyrazole der Formel (I)



in welcher
R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Hetaryl
steht,
R² für einen fünf- oder sechsgliedrigen, ein bis vier Stick-
stoffatome enthaltenden, gegebenenfalls substituierten und
gegebenenfalls benzokondensierten Heterocyclus steht,
und R³, R⁴, R⁵ und X die in der Beschreibung angegebene
Bedeutung haben, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

DE 4416112 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 95 508 045/403

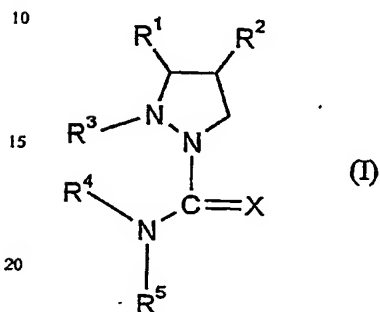
36/32

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte Tetrahydropyrazole, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere als Insektizide.

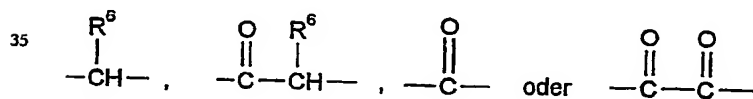
Strukturell ähnliche Tetrahydropyrazole und deren Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel sind aus der EP-A-0 490 569 bekannt. Die Wirksamkeit und die Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer zufriedenstellend.

Es wurden nun neue substituierte Tetrahydropyrazole der Formel (I) gefunden,

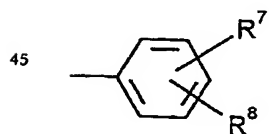


in welcher

- 25 R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Hetaryl steht,
 R² für einen fünf- oder sechsgliedrigen, ein bis vier Stickstoffatome enthaltenden, gegebenenfalls substituierten
 und gegebenenfalls benzokondensierten Heterocyclus steht,
 R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes
 Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Alkylsulfonyl, Mono- oder Dialkylaminocarbonyl stehen oder
 30 R³ und R⁴ gemeinsam für den Rest A stehen, wobei
 A für eine der Gruppen



- 40 R⁶ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
 R⁵ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl oder für den Rest



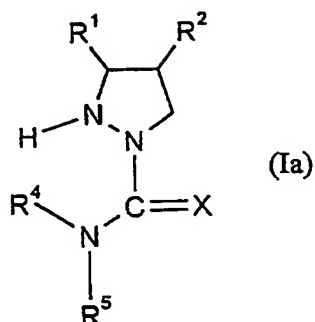
- 50 steht, worin
 R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy,
 Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryloxy oder Arylthio, gege-
 benenfalls substituiertes Mono- oder Dialkylamino, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für Alkoxy-carbon-
 55 ylcarbonyl stehen oder
 Alkenyl, Alkyl, Alkylthionyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylthionyl, Halogenalkylsulfonyl oder Halogenalkox-
 worin

R⁷ und R⁸ gemeinsam für gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoffatome enthaltendes und gegebenenfalls
 substituiertes Alkandiyl stehen und
 X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

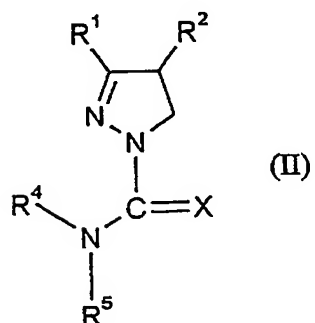
- 60 Die Verbindungen der Formel (I) können auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometri-
 sche und/oder optische Isomere oder Isomerengemische unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Die
 Erfindung betrifft sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische.

Weiterhin wurde gefunden, daß man

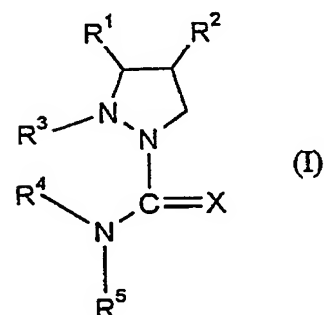
- 65 A) die substituierten Tetrahydropyrazole der Formel (I), in welcher R³ für Wasserstoff steht, d. h. die neuen
 Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher
 R^1 , R^2 , R^4 , R^5 und X die oben bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben,
 erhält, wenn man Dihydropyrazole der Formel (II)



in welcher
 R^1 , R^2 , R^4 , R^5 und X die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart eines Reduktionsmittels,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels reduziert,
 und daß man
 B) die substituierten Tetrahydropyrazole der Formel (I)



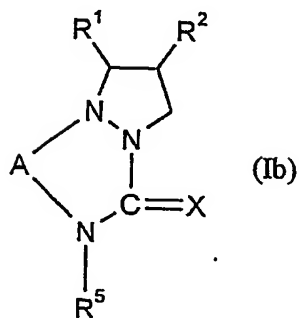
in welcher
 R^1 , R^2 , R^4 , R^5 und X die oben angegebene Bedeutung haben und
 R^3 die oben angegebene Bedeutung mit Ausnahme von Wasserstoff hat,
 erhält, wenn man die Verbindungen der obigen Formel (Ia),

in welcher
 R^1 , R^2 , R^4 , R^5 und X die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Verbindungen der Formel (III)

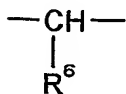
$R^3 - \text{Hal}$ (III)

in welcher
 R^3 die oben angegebene Bedeutung mit Ausnahme von Wasserstoff hat und
 Hal für Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Iod steht,
 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt und daß man
 C) die substituierten Tetrahydropyrazole der Formel (I),
 in welcher

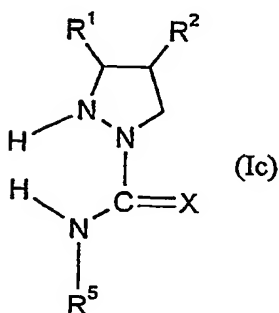
R^3 und R^4 gemeinsam für den Rest A stehen, d. h. die neuen Verbindungen der Formel (Ib)



in welcher
A, R^1 , R^2 , R^5 und X die oben bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man
 α) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib), in welcher A für



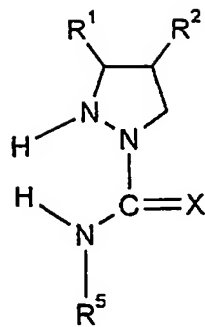
steht, Verbindungen der Formel (Ic)



in welcher
 R^1 , R^2 , R^5 und X die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Aldehyden der Formel (IV)

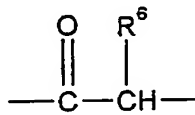


in welcher
 R^6 die oben angegebene Bedeutung hat
in Gegenwart einer Säure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und
 β) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib) in welcher A für —CO— oder —COCO— steht, Verbindungen der Formel (Ic)

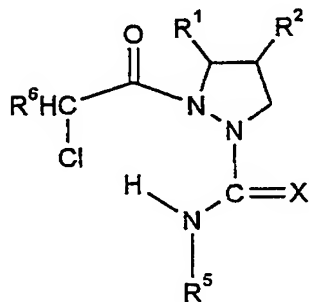


(Ic)

in welcher
 R^1 , R^2 , R^5 und X die oben angegebene Bedeutung haben, mit Phosgen oder mit Oxalylchlorid
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base
 umgesetzt und
 γ) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib), in welcher A für



steht, Verbindungen der Formel (Id) (erhältlich nach Verfahren B)



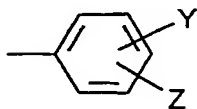
(Id)

in welcher
 R^1 , R^2 , R^5 , R^6 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines
 Verdünnungsmittels mit einer Base umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen Tetrahydropyrazole der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit
 gegen Schädlinge und insbesondere eine sehr gute insektizide und akarizide Wirksamkeit besitzen.

Die erfindungsgemäßen Tetrahydropyrazole sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

R^1 steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, CN, NO_2 , C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy,
 C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkylthio, C_1 - C_6 -Alkoxy-car-
 bonyl oder Di- C_1 - C_6 -alkylamino substituiertes Pyridyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Thienyl, Thiazolyl oder für den
 Rest

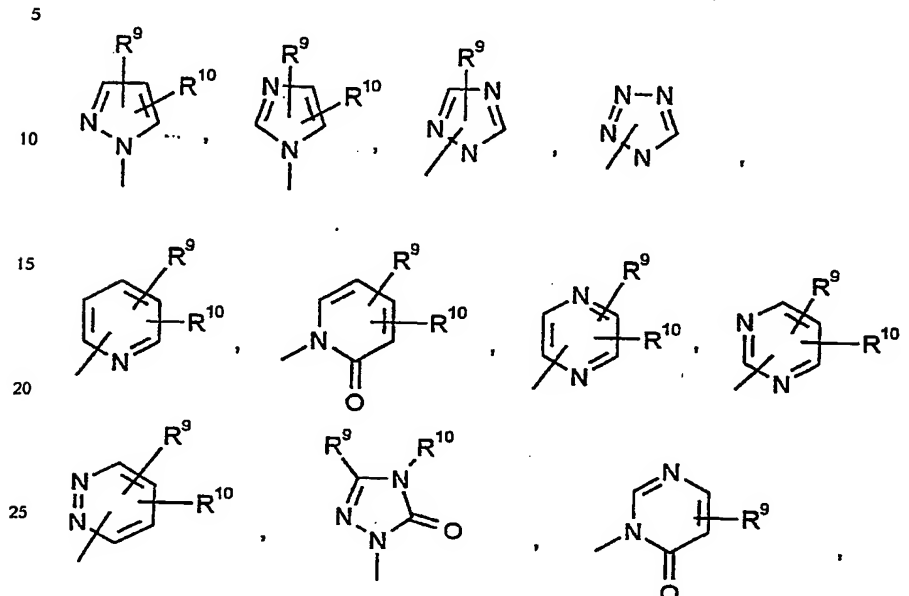


worin

Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy,
 C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkylthio, C_1 - C_6 -Alkoxy-car-
 bonyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxycarbonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy
 oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiertes Phenoxy oder Phenylthio, für C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkinyl,
 C_1 - C_4 -Alkylthionyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylthionyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfonyl, für ge-
 gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Mono- oder Di- C_1 - C_6 -alkylamino stehen oder

Y und Z gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes 3,4-Methylenedioxy oder 3,4-Ethylenedioxy stehen.

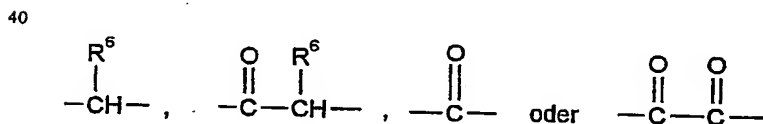
R² steht bevorzugt für einen heterocyclischen Rest aus der Reihe



30 worin

R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl oder Di-C₁-C₄-alkylamino stehen.

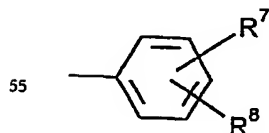
35 R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl, C₁-C₅-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₅-Alkylsulfonyl, Mono- oder Di-C₁-C₅-alkylaminocarbonyl oder R³ und R⁴ stehen gemeinsam bevorzugt für den Rest A, wobei A für eine der Gruppen



steht.

R⁶ steht bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl.

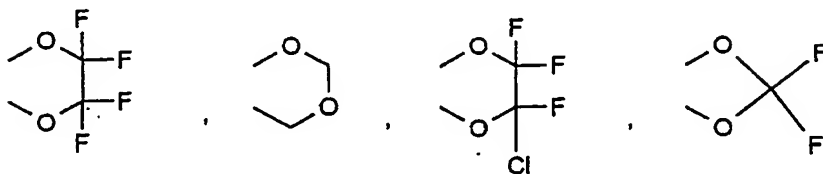
50 R⁵ steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder für den Rest



worin

60 R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkyl substituiertes Phenoxy oder Phenylthio, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Mono- oder Di-
65 C₁-C₆-alkylamino, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, für C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkylthionyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl,

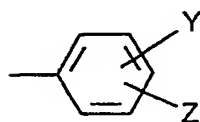
C_1-C_4 -Halogenalkylthionyl, C_1-C_4 -Halogenalkylsulfonyl oder C_1-C_4 -Halogenalkoxycarbonyl stehen oder worin R^7 oder R^8 gemeinsam für einen der Reste



stehen.

X steht bevorzugt für Sauerstoff oder Schwefel.

R^1 steht besonders bevorzugt für den Rest



worin

Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_3 -Alkylthio, C_1-C_3 -Halogenalkyl, C_1-C_3 -Halogenalkoxy, C_1-C_3 -Halogenalkylthio, C_1-C_3 -Alkoxycarbonyl, C_1-C_3 -Halogenalkoxycarbonyl,

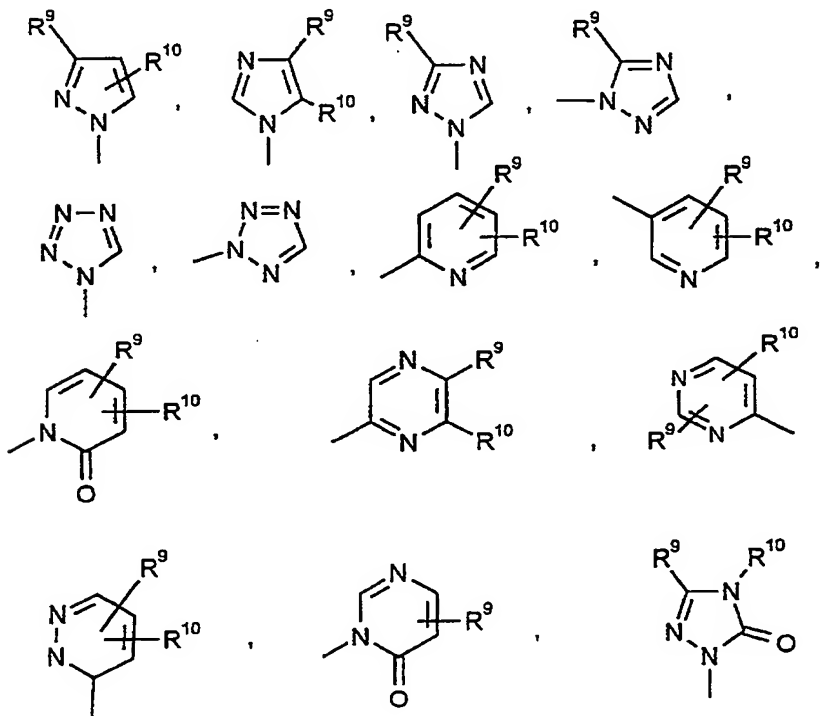
für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_3 -Alkyl, C_1-C_3 -Alkoxy oder C_1-C_3 -Halogenalkyl substituiertes Phenoxy oder Phenylthio,

für C_2-C_4 -Alkenyl, C_2-C_4 -Alkynyl, C_1-C_3 -Alkylthionyl, C_1-C_3 -Alkylsulfonyl, C_1-C_3 -Halogenalkylthionyl, C_1-C_3 -Halogenalkylsulfonyl oder

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C_1-C_3 -Alkoxy substituiertes Mono- oder Di- C_1-C_3 -alkylamino stehen oder

Y und Z gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes 3,4-Methylenedioxy oder 3,4-Ethylendioxy stehen.

R^2 steht besonders bevorzugt für einen heterocyclischen Rest aus der Reihe

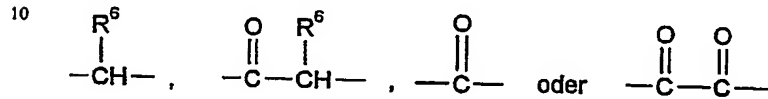


worin

R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl stehen.

R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkylcarbonyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylsulfonyl, Mono- oder Di-C₁–C₄-alkylaminocarbonyl oder

R³ und R⁴ stehen gemeinsam besonders bevorzugt für den Rest A, wobei A für eine der Gruppen



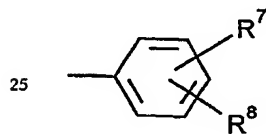
15 steht.

R⁶ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C₁–C₃-Alkyl.

R⁵ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁–C₃-Halogenalkoxy substituiertes C₁–C₄-Alkyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₃-Halogenalkyl oder C₁–C₃-Halogenalkoxy substituiertes

20 C₃–C₆-Cycloalkyl oder für den Rest



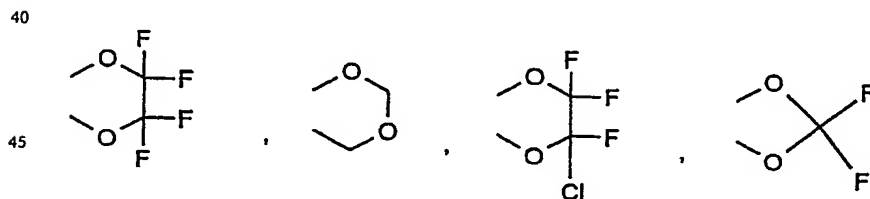
worin

30 R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₃-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₃-Halogenalkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, C₁–C₃-Halogenalkylthio, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₃-Alkyl, C₁–C₃-Alkoxy oder C₁–C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenoxy,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₃-Alkoxy oder C₁–C₃-Halogenalkoxy substituiertes Mono- oder Di-C₁–C₄-alkylamino,

35 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₃-Alkyl, C₁–C₃-Alkoxy oder C₁–C₃-Alkylthio substituiertes C₃–C₆-Cycloalkyl, für C₁–C₄-Halogenalkylsulfonyl oder

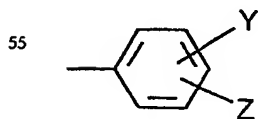
R⁷ und R⁸ gemeinsam für einen der Reste



stehen.

50 X steht besonders bevorzugt für Sauerstoff oder Schwefel.

R¹ steht ganz besonders bevorzugt für den Rest

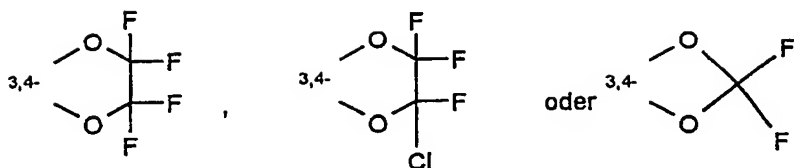


60 worin

Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₃-Halogenalkyl oder C₁–C₃-Halogenalkoxy stehen oder

Y und Z gemeinsam für einen der Reste

65

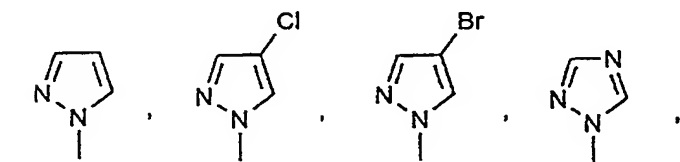


5

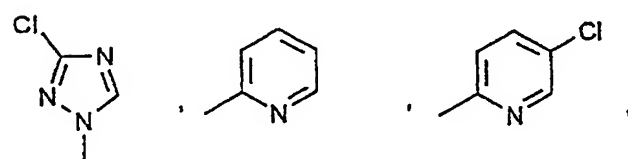
stehen.

R² steht ganz besonders bevorzugt für einen heterocyclischen Rest aus der Reihe

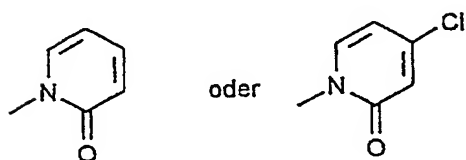
10



15



20



25

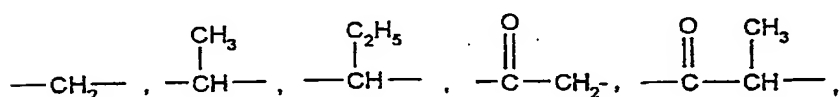
30

R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Propyl, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl oder

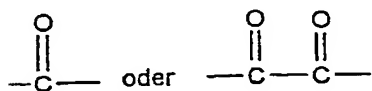
35

R³ und R⁴ stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für einen Rest A, wobei A für eine der Gruppen

40



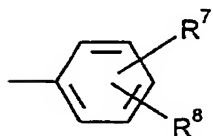
45



50

R⁵ steht ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl oder für den Rest

55



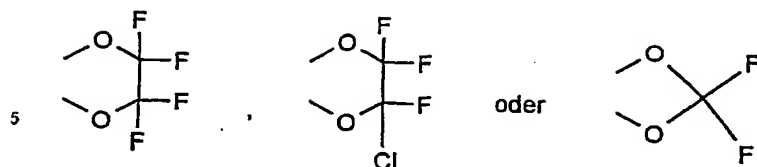
60

worin

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Halogenalkylthio stehen oder für C₁-C₃-Halogenalkylsulfonyl oder

65

R⁷ und R⁸ gemeinsam für einen der Reste



stehen.

- 10 X steht ganz besonders bevorzugt für Sauerstoff.

Dabei sind jeweils die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I) eingeschlossen.

- Die Substituentenbedeutung Halogenalkyl in den Resten Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylthionyl und Halogenalkylsulfonyl enthält bevorzugt 1 bis 9, besonders bevorzugt 1 bis 7 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 5 gleiche oder verschiedene Halogenatome, wobei als Halogenatome besonders
- 15 Fluor, Chlor und Brom und ganz besonders Fluor und Chlor bevorzugt sind.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

- Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.
- 20 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

- 25 Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden substituierten Tetrahydropyrazole der Formel (I) genannt:

30

35

40

45

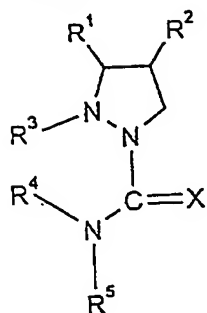
50

55

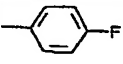
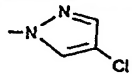
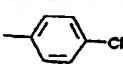
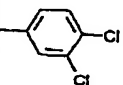
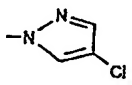
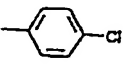
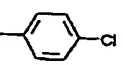
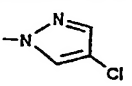
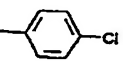
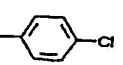
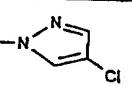
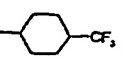
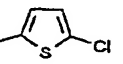
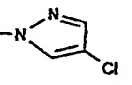
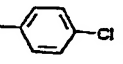
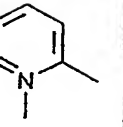
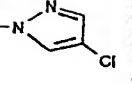
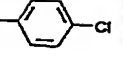
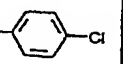
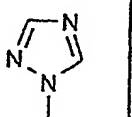
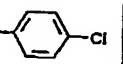
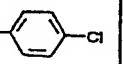
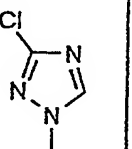
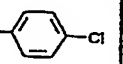
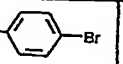
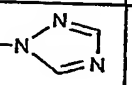
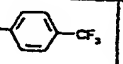
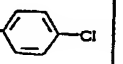
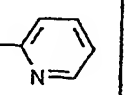
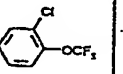
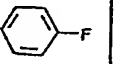
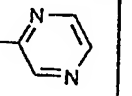
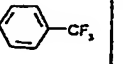
60

65

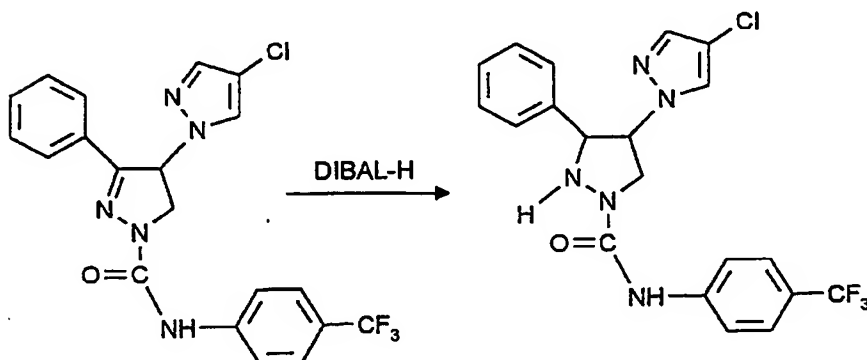
Tabelle 1



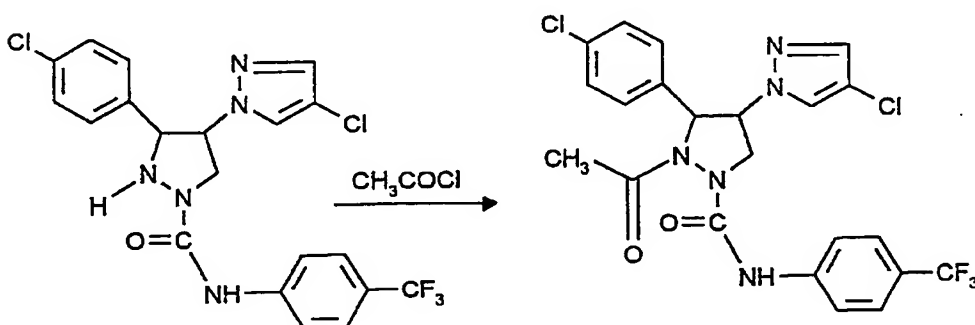
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X
		H	H		O
		H	H		O
		H	H		O
		H	H		O
		H	H		O
		H	H		O
		H	H		O
		H	H		O
		H	H		O
		H	H		O

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X
		H	H		O
		H	H		O
		H	-CH ₃		O
		H	-C ₂ H ₅		O
		H	H		O
		H	H		O
		H	H		O
		H	H		O
		H	H		O
		H	H		O
		H	H		O

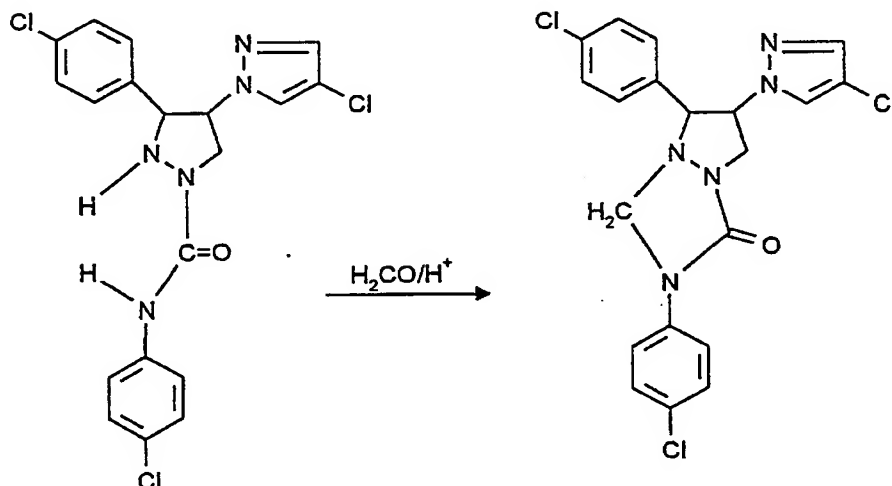
Verwendet man beispielsweise 3-Phenyl-4-(1''H-4''-chlor-pyrazol-1''-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolcarbonsäure(4-trifluormethyl)anilid als Ausgangsstoff und Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) als Reduktionsmittel, so läßt sich der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens A durch das folgende Formelschema darstellen:



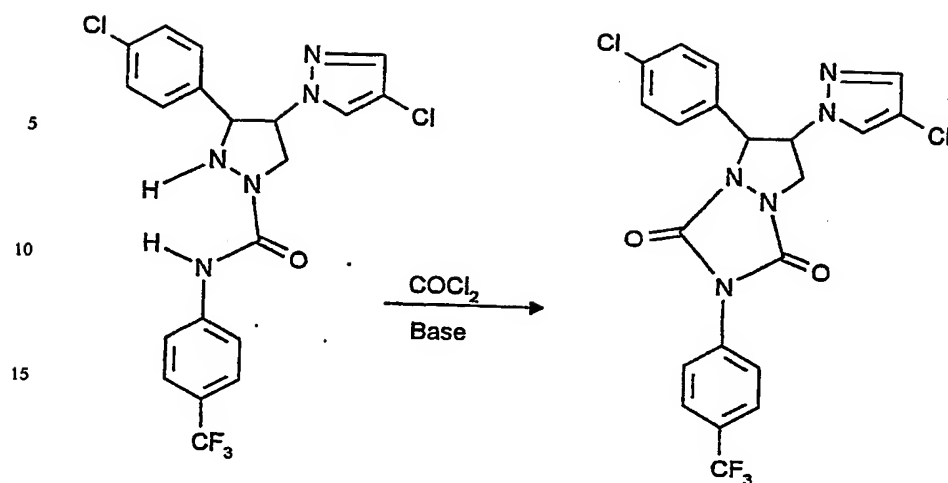
Verwendet man beispielsweise 3-(4-Chlorphenyl)-4-(1''H-4''-chlor-pyrazol-1''-yl)tetrahydro-1-pyrazol-carbonsäure-(4-trifluormethyl)anilid und Acetylchlorid als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens B durch das folgende Formelschema darstellen:



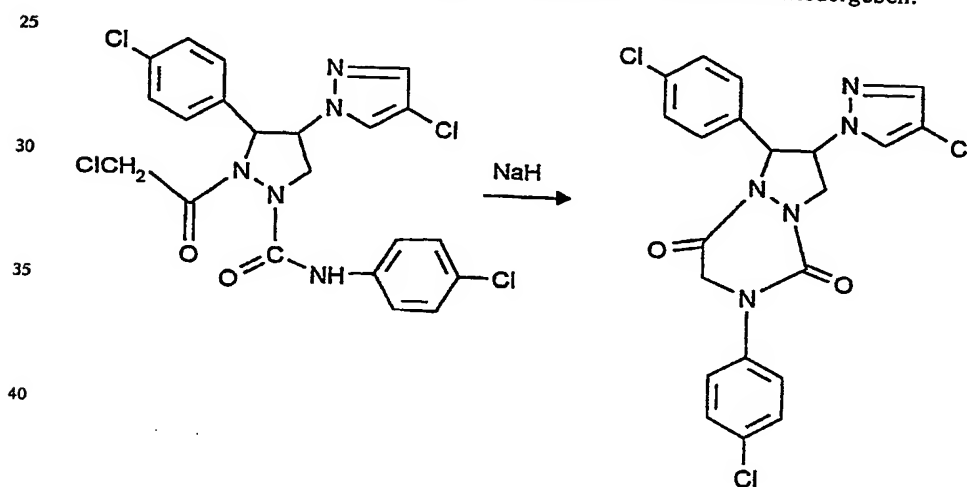
Verwendet man beispielsweise 3-(4-Chlorphenyl)-4-(1''H-4''-chlor-pyrazol-1''-yl)tetrahydro-1-pyrazol-carbonsäure-(4-chlor)anilid und Formaldehyd als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens C α durch das folgende Formelschema wiedergeben:



Verwendet man beispielsweise 3-(4-Chlorphenyl)-4-(1''H-4''-chlor-pyrazol-1''-yl)tetrahydro-1-pyrazol-carbonsäure-(4-trifluormethyl)anilid und Phosgen als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens C β durch das folgende Formelschema beschrieben werden:



Verwendet man beispielsweise 2-Chloracetyl-3-(4-chlor-phenyl)-4-(1''H-4''chlorpyrazol-1''-yl)-tetrahydro-1-pyrazolcarbonsäure-(4-chlor)anilid als Ausgangsstoff und Natriumhydrid als Base, so läßt sich der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens Cy durch das folgende Formelschema wiedergeben:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens A als Ausgangsstoffe benötigten Dihydropyrazole sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) stehen R^1 , R^2 , R^4 , R^5 und X bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die Verbindungen der Formel (II) sind bekannt oder erhältlich nach bekannten Verfahren (vgl. z. B. EP-A-438 690 und EP-A-490 569).

Die Reduktion gemäß Verfahren A kann zu Isomerenmische bezüglich der gegenseitigen Stellung der Substituenten in 3- und 4-Position des Tetrahydropyrazolrings (cis/trans) führen. Diese Gemische können gegebenenfalls mit Hilfe bekannter Trennmethode, wie beispielsweise der Säulenchromatographie getrennt werden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens B als Ausgangsstoffe benötigten Tetrahydropyrazole sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In dieser Formel (Ia) stehen R^1 , R^2 , R^4 , R^5 und X bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die Verbindungen der Formel (Ia) sind neu und erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren A.

Die ebenfalls zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens B als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (III) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren C α und C β als Ausgangsstoffe benötigten Tetrahydropyrazole sind durch die Formel (Ic) allgemein definiert. In dieser Formel (Ic) stehen R^1 , R^2 , R^5 und X bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die Verbindungen der Formel (Ic) sind neu und erhältlich nach dem bekannten Verfahren A.

Die ebenfalls zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens C α als Ausgangsstoffe benötigten Aldehyde der Formel (IV) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens C γ als Ausgangsstoffe benötigten Tetrahydropyrazole sind durch die Formel (Id) allgemein definiert. In dieser Formel (Id) stehen R¹, R², R³, R⁶ und X bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die Verbindungen der Formel (Id) sind neu und erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren B.

Das oben beschriebene Verfahren A wird in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart eines Reduktionsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel werden bevorzugt nichtprotische Lösungsmittel, z. B. Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Cyclohexan, Benzol, Toluol oder Ether wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Diethylen glykoldimethylether verwendet.

Als Reduktionsmittel kommen alle für die Reduktion von C=N-Doppelbindungen üblicherweise verwendeten Reduktionsmittel in Frage.

Genannt seien komplexe Metallhydride, wie beispielsweise Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H), Aluminiumhydrid, Lithiumaluminiumhydrid, Natriumborhydrid.

Auch Wasserstoff kommt als Reduktionsmittel in Frage. In diesem Fall arbeitet man bevorzugt in Gegenwart von Katalysatoren, beispielsweise Edelmetallkatalysatoren wie z. B. Palladium. Bei dieser Verfahrensvariante können auch protische Verdünnungsmittel, z. B. Alkohole (Methanol, Ethanol) verwendet werden.

Als weiteres Reduktionsmittel kommt auch Raney-Nickel in Frage.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem Verfahren A in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -75°C und 100°C, bevorzugt zwischen -50°C und 50°C.

Das Verfahren A wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt, es kann aber auch unter erhöhtem Druck durchgeführt werden.

Das Reduktionsmittel und die zu reduzierende Verbindung der Formel (II) werden mindestens in äquimolaren Mengen eingesetzt, es kann aber auch ein bis zu zehnfacher Überschuß des Reduktionsmittels eingesetzt werden.

Das oben beschriebene Verfahren B wird in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen hierbei alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, hierzu gehören vorzugsweise Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, ferner Ether wie Dibutylether, tert.-Butylmethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, außerdem polare Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon.

Als Basen können bei Verfahren B alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetall-oxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z. B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetraäthylammoniumbromid oder 18-Krone-6 eingesetzt werden können. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetall-alkoholate, wie Natrium-methylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem Verfahren B in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und 200°C, bevorzugt zwischen 0°C und 150°C.

Das Verfahren B wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt, es kann aber auch unter erhöhtem Druck durchgeführt werden.

Die Ausgangsstoffe werden beim Verfahren B im allgemeinen in mindestens äquimolaren Mengen eingesetzt, es ist jedoch auch möglich, die Verbindung der Formel (III) in einem größeren Überschuß zu verwenden.

Das oben beschriebene Verfahren C α wird in Gegenwart einer Säure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Säuren kommen bevorzugt organische Säuren in Frage. Genannt seien beispielsweise Ameisensäure und Essigsäure.

Als Verdünnungsmittel kommen bei den Verfahren C α , C β , und C γ alle inerten Lösungsmittel in Frage, die schon oben bei Verfahren B genannt werden.

Die Verfahren C α , C β , und C γ werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt, man kann aber auch unter erhöhtem Druck arbeiten.

Beim Verfahren C α werden die Ausgangsstoffe der Formeln (Ic) und (IV) im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt, es kann aber auch ein größerer Überschuß des Aldehyds der Formel (IV) verwendet werden.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem Verfahren C α in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -10°C und 200°C, bevorzugt zwischen 10°C und 150°C.

Das oben beschriebene Verfahren C β wird vorzugsweise in Gegenwart einer Base durchgeführt.

Als Basen können alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Amine, wie z. B. Triethylamin, Diisopropylethylamin, Pyridin, N-Methyl-pyrrolidon, DABCO, DBN oder DBU.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem Verfahren C β in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und 100°C, bevorzugt zwischen 0°C und 80°C.

Im allgemeinen wird ein Überschuß an Phosgen oder Oxalylchlorid eingesetzt, man kann aber auch mit äquimolaren Mengen an Ausgangsstoffen arbeiten.

Das oben beschriebene Verfahren C γ wird in Gegenwart einer Base durchgeführt. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und -Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid,

und außerdem auch Alkalimetallalkoholate wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kaliumtert.-butylat.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem Verfahren Cy in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und 150°C , bevorzugt zwischen 0°C und 120°C .

Im allgemeinen werden die Base und die Verbindung der Formel (Ic) in mindestens äquimolaren Mengen eingesetzt, man kann aber auch einen Überschuß an Base verwenden.

Die Aufarbeitung wird bei allen Verfahren in üblicher Weise durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt werden. Schädlinge sind unerwünschte tierische Schädlinge, insbesondere Insekten, welche Pflanzen oder höhere Tiere schädigen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Wärmeblütoxität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise von Arthropoden, insbesondere von Insekten, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

15 Aus der Ordnung der Isopoda z. B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Procellio scaber*.
Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z. B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z. B. *Lepisma saccharina*.

20 Aus der Ordnung der Collembola z. B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Achetia domestica*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. *Forficula auricularia*.

25 Aus der Ordnung der Isoptera z. B. *Reticulitermes spp.*

Aus der Ordnung der Anoplura z. B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*

Aus der Ordnung der Mallophaga z. B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*

Aus der Ordnung der Thysanoptera z. B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

30 Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

Aus der Ordnung der Homoptera z. B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*

Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis spp.*, *Euxoa spp.*, *Feltia spp.*, *Earias insulana*, *Heliothis spp.*, *Spodoptera exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera spp.*, *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris spp.*, *Chilo spp.*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacocercia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Acanthoscelides obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica spp.*, *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria spp.*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus spp.*, *Sitophilus spp.*, *Otiorynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes spp.*, *Trogoderma spp.*, *Anthrenus spp.*, *Attagenus spp.*, *Lyctus spp.*, *Meligethes aeneus*, *Ptinus spp.*, *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium spp.*, *Tenebrio molitor*, *Agriotes spp.*, *Conoderus spp.*, *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

50 Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. *Diprion spp.*, *Hoplocampa spp.*, *Lasius spp.*, *Monomorium pharaonis*, *Vespa spp.*

Aus der Ordnung der Diptera z. B. *Aedes spp.*, *Anopheles spp.*, *Culex spp.*, *Drosophila melanogaster*, *Musca spp.*, *Fannia spp.*, *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia spp.*, *Chrysomya spp.*, *Cuterebra spp.*, *Gastrophilus spp.*, *Hippobosca spp.*, *Stomoxys spp.*, *Oestrus spp.*, *Hypoderma spp.*, *Tabanus spp.*, *Tannia spp.*, *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia spp.*, *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus spp.*, Aus der Ordnung der Arachnida z. B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können zur Verwendung als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u. a.

65 Genannt seien die folgenden Verbindungen:

Acinathrin, Alphamethrin, Betacyfluthrin, Bifenthrin, Brofenprox, Cis-Resmethrin, Cloxythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Esfenvalerate, Etofenprox, Fenprothrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Fluvalinate, Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Pyresmethrin, Pyrethrum, Silafluofen, Tralometh-

rin, Zetamethrin,
 Alanycarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butocarboxim, Carbaryl, Cartap, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenoxycarb, Isoprocarb, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Terbam, Thiodicarb, Thiofanox, Trimethacarb, XMC, Xylycarb,
 Acephate, Azinphos A, Azinphos M, Bromophos A, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cyanophos, Demeton M, Demeton-S-methyl, Demeton S, Diazinon, Dichlorvos, Dicliphos, Dichlorfenthion, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton, Edifenphos, Ethion, Etrimphos, Fenitrothion, Fenthion, Fonophos, Formothion, Heptenophos, Iprobenfos, Isazophos, Isoxathion, Phorate, Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Methacrifos, Methamidophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton M, Oxydeprofos, Parathion A, Parathion M, Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamdon, Phoxim, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Propaphos, Prothiophos, Prothoate, Pyraclophos, Pyridaphenthion, Quinalphos, Salithion, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tetrachlorvinphos, Temephos, Thiomethon, Thionazin, Trichlorfon, Triazophos, Vamidothion,
 Buprofezin, Chlorflazuron, Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Pyriproxifen, Tebufenozide, Teflubenzuron, Triflumuron,
 Imidacloprid, Nitenpyram, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)methyl]-N'-cyano-N-methylethanimidamid (NI-25), Abamectin, Amitrazin, Avermectin, Azadirachtin, Bensultap, Bacillus thuringiensis, Cyromazine, Diafenthiuron, Emamectin, Ethofenprox, Fenpyrad, Fipronil, Flufenprox, Lufenuron, Metaldehyd, Milbemectin, Pymetrozine, Tebufenpyrad, Triazuron,
 Aldicarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Carbofuran, Carbosulfan, Chlorethoxyfos, Cloethocarb, Disulfoton, Ethophrophos, Etrimphos, Fenamiphos, Fipronil, Fonofos, Fosthiazate, Furathiocarb, HCH, Isazophos, Isofenphos, Methiocarb, Monocrotophos, Nitenpyram, Oxamyl, Phorate, Phoxim, Prothiophos, Pyrachlofos, Sebufos, Silafluofen, Tebupirimphos, Tefluthrin, Terbufos, Thiodicarb, Thiafenox,
 Azocyclotin, Butylpyridaben, Clofentezine, Cyhexatin, Diafenthiuron, Diethion, Emamectin, Fenazaquin, Fenbutatin Oxide, Fenothiocarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximate, Fluazinam, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Fluvalinate, Fubfenprox, Hexythiazox, Ivermectin, Methidathion, Monocrotophos, Moxidectin, Naled, Phosalone, Profenofos, Pyraclofos, Pyridaben, Pyrimidifen, Tebufenpyrad, Thuringiensin, Triarathene sowie 4-Bromo-2-(4-chlorophenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitril (AC 303630).
 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.
 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.
 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.
 Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.
 Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg pro ha.
 Zur Herstellung der Schädlingsbekämpfungsmittel können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-impregnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u. a., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.
 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylaryl-polyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat sowie natürliche Phospholipide wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

- 5 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

- 10 Die Wirkstoffe eignen sich bei günstiger Warmblüttoxizität auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen wie Arthropoden, vorzugsweise Insekten und Spinnentieren (Ektoparasiten), die in der Tierhaltung und Tierzucht bei Haus- und Nutztieren sowie Zoo-, Labor-, Versuchs- und Hobbytieren vorkommen. Sie sind dabei gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien der Schädlinge sowie gegen resistente und normal sensible Arten der Schädlinge wirksam.

- 15 Durch die Bekämpfung der tierischen Schädlinge sollen Krankheiten und deren Übertragung, Todesfälle und Leistungsminderungen (z. B. bei der Produktion von Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern) verhindert werden, so daß durch den Einsatz der Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist bzw. in bestimmten Gebieten erst möglich wird.

Zu den Schädlingen gehören:

- 20 Aus der Ordnung der Anoplura z. B. *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Solenopotes* spp., *Pediculus* spp., *Phthirus* spp.;

aus der Ordnung der Mallophaga z. B. *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Eomenacanthus* spp., *Menacanthus* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp., *Damalinea* spp., *Bovicola* spp.;

- 25 aus der Ordnung der Diptera z. B. *Chrysop* spp., *Tabanus* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Muscina* spp., *Haematobosca* spp., *Haematobia* spp., *Stomoxys* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Lucilia* spp., *Calliphora* spp., *Auchmeromyia* spp., *Cordylobia* spp., *Cochliomyia* spp., *Chrysomyia* spp., *Sarcophaga* spp., *Wohlfartia* spp., *Gasterophilus* spp., *Oesteromyia* spp., *Oedemagena* spp., *Hypoderma* spp., *Oestrus* spp., *Rhinoestrus* spp., *Melophagus* spp., *Hippobosca* spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. *Ctenocephalides* spp., *Echidnophaga* spp., *Ceratophyllus* spp.

- 30 Aus der Ordnung der Metastigmata z. B. *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Boophilus* spp., *Amblyomma* spp., *Haemophysalis* spp., *Dermacentor* spp., *Ixodes* spp., *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp.; aus der Ordnung der Mesastigmata z. B. *Dermanyssus* spp., *Ornithonyssus* spp., *Pneumonyssus* spp.

- Aus der Ordnung der Prostigmata z. B. *Cheyletiella* spp., *Psorergates* spp., *Myobia* spp., *Demodex* spp., *Neotrombicula* spp.; aus der Ordnung der Astigmata z. B. *Acarus* spp., *Myocoptes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Neoknemidocoptes* spp., *Lytodites* spp., *Laminosioptes* spp.

- 35 Zu den Nutz- und Zuchttieren gehören Säugetiere wie z. B. Rinder, Pferde, Schafe, Schweine, Ziegen, Kamele, Wasserbüffel, Esel, Kaninchen, Damwild, Rentiere, Pelztiere wie z. B. Nerze, Chinchilla, Waschbär, Vögel wie z. B. Hühner, Gänse, Puten, Enten, Süß- und Salzwasserfische wie z. B. Forellen, Karpfen, Aale, Reptilien, Insekten wie z. B. Honigbiene und Seidenraupe.

Zu Labor- und Versuchstieren gehören Mäuse, Ratten, Meerschweinchen, Goldhamster, Hunde und Katzen.

Zu den Hobbytieren gehören Hunde und Katzen.

Die Anwendung der Wirkstoffe erfolgt direkt oder in Form von geeigneten Zubereitungen enteral, dermal, durch Behandlung der Umgebung oder mit Hilfe wirkstoffhaltiger Formkörper wie z. B. Streifen, Platten,

- 45 Bänder, Halsbänder, Ohrmarken, Gliedmaßenbänder, Markierungsvorrichtungen.
- Die enterale Anwendung der Wirkstoffe geschieht z. B. oral in Form von Pulver, Zäpfchen, Tabletten, Kapseln, Pasten, Tränken, Granulaten, Drenchen, Boli, medikiertem Futter oder Trinkwasser. Die dermale Anwendung geschieht z. B. in Form des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Badens, Waschens, Aufgießens (pour-on und spot-on) und des Einpuderns.

- 50 Geeignete Zubereitungen sind:

Lösungen wie orale Lösungen, Konzentrate zur oralen Verabreichung nach Verdünnung, Lösungen zum Gebrauch auf der Haut oder in Körperhöhlen, Aufgußformulierungen, Gele;

Emulsionen und Suspension zur oralen oder dermalen Anwendung, halbfeste Zubereitungen;

- 55 Öl Emulsionsgrundlage verarbeitet ist;

Feste Zubereitungen wie Pulver, Premixe oder Konzentrate, Granulate, Pellets, Tabletten, Boli, Kapseln; Aerosole und wirkstoffhaltige Formkörper.

- 60 Lösungen werden hergestellt, indem der Wirkstoff in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst wird und eventuell Zusätze wie Lösungsvermittler, Säuren, Basen, Puffersalze, Antioxidantien, Konservierungsmittel zugefügt werden.

Als Lösungsmittel seien genannt: Physiologisch verträgliche Lösungsmittel wie Wasser, Alkohole wie Ethanol, Butanol, Benzylalkohol, Glycerin, Kohlenwasserstoffe, Propylenglykol, Polyethylenglykole, N-Methylpyrrolidon, sowie Gemische derselben.

- Die Wirkstoffe lassen sich gegebenenfalls auch in physiologisch verträglichen pflanzlichen oder synthetischen Ölen, die zur Injektion geeignet sind, lösen.

Als Lösungsvermittler seien genannt: Lösungsmittel, die die Lösung des Wirkstoffs im Hauptlösungsmittel fördern oder sein Ausfallen verhindern. Beispiele sind Polyvinylpyrrolidon, polyoxyethyliertes Rhizinusöl, polyoxyethylierte Sorbitanester.

Konservierungsmittel sind: Benzylalkohol, Trichlorbutanol, p-Hydroxybenzoesäureester, n-Butanol.

Orale Lösungen werden direkt angewendet. Konzentrate werden nach vorheriger Verdünnung auf die Anwendungskonzentration oral angewendet.

Lösungen zum Gebrauch auf der Haut werden aufgeträufelt, aufgestrichen, eingerieben, aufgespritzt, aufgesprüht. Diese Lösungen werden wie oben beschrieben hergestellt.

Es kann vorteilhaft sein, bei der Herstellung Verdickungsmittel zuzufügen. Verdickungsmittel sind: Anorganische Verdickungsmittel wie Bentonite, kolloidale Kieselsäure, Aluminiummonostearat, organische Verdickungsmittel wie Cellulosederivate, Polyvinylalkohole und deren Copolymere, Acrylate und Metacrylate.

Gele werden auf die Haut aufgetragen oder aufgestrichen oder in Körperhöhlern eingebracht. Gele werden hergestellt, indem Lösung, die wie bei den Injektionslösungen beschrieben hergestellt worden sind, mit soviel Verdickungsmittel versetzt werden, daß eine klare Masse mit salbenartiger Konsistenz entsteht. Als Verdickungsmittel werden die weiter oben angegebenen Verdickungsmittel eingesetzt.

Aufgieß-Formulierungen werden auf begrenzte Bereiche der Haut aufgegossen oder aufgespritzt, wobei der Wirkstoff entweder die Haut durchdringt und systemisch wirkt.

Aufgieß-Formulierungen werden hergestellt, indem der Wirkstoff in geeigneten hautverträglichen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen gelöst, suspendiert oder emulgiert wird. Gegebenenfalls werden weitere Hilfsstoffe wie Farbstoffe, resorptionsfördernde Stoffe, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Haftmittel zugefügt.

Als Lösungsmittel seien genannt: Wasser, Alkanole, Glycole, Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Glycerin, aromatische Alkohole wie Benzylalkohol, Phenylethanol, Phenoxyethanol, Ester wie Essigester, Butylacetat, Benzylbenzoat, Ether wie Alkylenglykolalkylether wie Dipropylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, aromatische und/oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, pflanzliche oder synthetische Öle, DMF, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, 2,2-Dimethyl-4-oxy-methylen-1,3-dioxolan.

Farbstoffe sind alle zur Anwendung am Tier zugelassenen Farbstoffe, die gelöst oder suspendiert sein können. Resorptionsfördernde Stoffe sind z. B. DMSO, spreitende Öle wie Isopropylmyristat, Dipropylenglykolpelargonat, Silikonöle, Fettsäureester, Triglyceride, Fettalkohole.

Antioxidantien sind Sulfite oder Metabisulfite wie Kaliummetabisulfit; Ascorbinsäure, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Tocopherol.

Lichtschutzmittel sind z. B. Novantisoläure.

Haftmittel sind z. B. Cellulosederivate, Stärkederivate, Polyacrylate, natürliche Polymere wie Alginate, Gelatine.

Emulsionen können oral, dermal oder als Injektionen angewendet werden.

Emulsionen sind entweder vom Typ Wasser in Öl oder vom Typ Öl in Wasser.

Sie werden hergestellt, indem man den Wirkstoff entweder in der hydrophoben oder in der hydrophilen Phase löst und diese unter Zuhilfenahme geeigneter Emulgatoren und gegebenenfalls weiterer Hilfsstoffe wie Farbstoffe, resorptionsfördernde Stoffe, Konservierungsstoffe, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, viskositäts erhöhende Stoffe, mit dem Lösungsmittel der anderen Phase homogenisiert.

Als hydrophobe Phase (Öle) seien genannt: Paraffinöle, Silikonöle, natürliche Pflanzenöle wie Sesamöl, Mandelöl, Rizinusöl, synthetische Triglyceride wie Capryl/Caprinsäure-biglycerid, Triglyceridgemisch mit Pflanzenfettsäuren der Kettenlänge C₈-12 oder anderen speziell ausgewählten natürlichen Fettsäuren, Partialglyceridgemische gesättigter oder ungesättigter eventuell auch hydroxylgruppenhaltiger Fettsäuren, Mono- und Diglyceride der C₈/C₁₀-Fettsäuren.

Fettsäureester wie Ethylstearat, Di-n-butyryl-adipat, Laurinsäurehexylester, Dipropylenglykolpelargonat, Ester einer verzweigten Fettsäure mittlerer Kettenlänge mit gesättigten Fettalkoholen der Kettenlänge C₁₆-C₁₈, Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Capryl/Caprinsäureester von gesättigten Fettalkoholen der Kettenlänge C₁₂-C₁₈, Isopropylstearat, Ölsäureoleylester, Ölsäuredecylester, Ethyloleat, Milchsäureethylester, wachartige Fettsäureester, Dibutylphthalat, Adipinsäurediisopropylester, letzterem verwandte Estergemische u. a.

Fettalkohole wie Isotridecylalkohol, 2-Octyldodecanol, Cetylstearyl-alkohol, Oleylalkohol.

Fettsäuren wie z. B. Ölsäure und ihre Gemische.

Als hydrophile Phase seien genannt:

Wasser, Alkohole wie z. B. Propylenglycol, Glycerin, Sorbitol und ihre Gemische.

Als Emulgatoren seien genannt: nichtionogene Tenside, z. B. polyoxyethyliertes Rizinusöl, polyoxyethyliertes Sorbitan-monoleat, Sorbitanmonostearat, Glycerinmonostearat, Polyoxyethylstearat, Alkylphenolpolyglykolether;

ampholytische Tenside wie Di-Na-N-lauryl-β-iminodipropionat oder Lecithin;

anionaktive Tenside, wie Na-Laurylsulfat, Fettalkoholethersulfate, Mono/Dialkylpolyglykoletherorthophosphorsäureester-monoethanolaminsalz;

kationaktive Tenside wie Cetyltrimethylammoniumchlorid.

Als weitere Hilfsstoffe seien genannt: Viskositäts erhöhende und die Emulsion stabilisierende Stoffe wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose und andere Cellulose- und Stärke-Derivate, Polyacrylate, Alginate, Gelatine, Gummi-arabicum, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Copolymere aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid, Polyethylenglykole, Wachse, kolloidale Kieselsäure oder Gemische der aufgeführten Stoffe.

Suspensionen können oral oder dermal angewendet werden. Sie werden hergestellt, indem man den Wirkstoff in einer Trägerflüssigkeit gegebenenfalls unter Zusatz weiterer Hilfsstoffe wie Netzmittel, Farbstoffe, resorptionsfördernde Stoffe, Konservierungsstoffe, Antioxidantien, Lichtschutzmittel suspendiert.

Als Trägerflüssigkeiten seien alle homogenen Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische genannt.

Als Netzmittel (Dispergiermittel) seien die weiter oben angegebenen Tenside genannt.

Als weitere Hilfsstoffe seien die weiter oben angegebenen genannt.

Halbfeste Zubereitungen können oral oder dermal verabreicht werden. Sie unterscheiden sich von den oben beschriebenen Suspensionen und Emulsionen nur durch ihre höhere Viskosität.

Zur Herstellung fester Zubereitungen wird der Wirkstoff mit geeigneten Trägerstoffen gegebenenfalls unter Zusatz von Hilfsstoffen vermischt und in die gewünschte Form gebracht.

Als Trägerstoffe seien genannt alle physiologisch verträglichen festen Inertstoffe. Alle solche dienen anorganische und organische Stoffe. Anorganische Stoffe sind z. B. Kochsalz, Carbonate wie Calciumcarbonat, Hydrogencarbonate, Aluminiumoxide, Kieselsäuren, Tonerden, gefälltes oder kolloidales Siliciumdioxid, Phosphate.

Organische Stoffe sind z. B. Zucker, Zellulose, Nahrungs- und Futtermittel wie Milchpulver, Tiermehle, Getreidemehle und -schrote, Stärken.

Hilfsstoffe sind Konservierungsstoffe, Antioxidantien, Farbstoffe, die bereits weiter oben aufgeführt worden sind.

Weitere geeignete Hilfsstoffe sind Schmier- und Gleitmittel wie z. B. Magnesiumstearat, Stearinsäure, Talkum, Bentonite, zerfallsfördernde Substanzen wie Stärke oder quervernetztes Polyvinylpyrrolidon, Bindemittel wie z. B. Stärke, Gelatine oder lineares Polyvinylpyrrolidon sowie Trockenbindemittel wie mikrokristalline Cellulose.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zur Verwendung als Ektoparasitizide sowie die Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zur Herstellung eines Mittels zur Bekämpfung von Ektoparasiten.

Anwendungsfertige Zubereitungen enthalten den Wirkstoff in Konzentrationen von 10 ppm – 20 Gewichtsprozent, bevorzugt von 0,1 – 10 Gewichtsprozent.

Zubereitungen, die vor Anwendung verdünnt werden, enthalten den Wirkstoff in Konzentrationen von 0,5 – 90 Gewichtsprozent, bevorzugt von 5 bis 50 Gewichtsprozent.

Im allgemeinen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Mengen von etwa 1 bis etwa 100 mg Wirkstoff je kg Körpergewicht pro Tag zur Erzielung wirksamer Ergebnisse zu verabreichen.

Wo nichts anderes angegeben wird, sind alle Prozentangaben Gewichtsprozent.

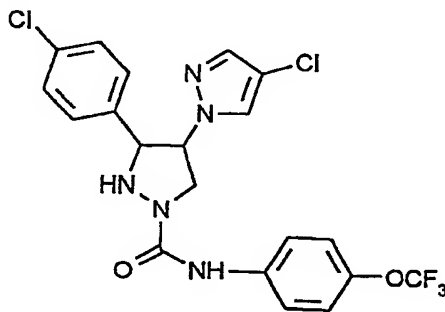
Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) soll durch die folgenden Herstellungsbeispiele erläutert werden.

Wie bereits oben bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens A erwähnt, können bei der Reduktion Isomerengemische (cis/trans-Stellung der Substituenten in 3- und 4-Position des Tetrahydropyrazolrings) entstehen, die in einigen Fällen getrennt wurden. Die Isomeren werden dann als Isomer A und Isomer B bezeichnet, ohne daß eine genaue Zuordnung zur cis- bzw. trans-Form getroffen wird.

Die biologische Wirksamkeit soll durch die dann folgenden Anwendungsbeispiele erläutert werden.

Herstellungsbeispiele

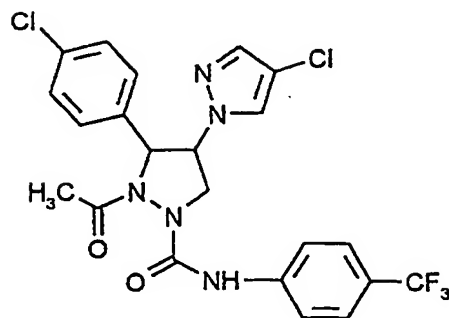
Beispiel 1



35 g 3(4'-Chlorphenyl)-4-(1''H-4''-chlorpyrazol-1''-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolcarbonsäure-(4-trifluormethoxy)anilid werden unter Schutzgas (Argon) in 400 ml wasserfreiem THF gelöst. Bei -70°C werden 170 ml (entspricht 170 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) in n-Hexan innerhalb von 60 Minuten zugetropft. Anschließend wird 1 Stunde bei 0°C nachgerührt und dann nochmals 85 ml (Δ 85 mmol) DIBAL-H Lösung bei 0°C zugetropft. Es wird dann 1 Stunde bei 20°C gerührt und anschließend nochmals 85 ml DIBAL-H Lösung zugetropft. Anschließend wird noch 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann setzt man tropfenweise 70 ml Methanol zu und gießt anschließend in 1 l Eiswasser. Das Gemisch wird anschließend angesäuert, mit Essigester extrahiert, die organische Phase abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird vom Trockenmittel abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Man erhält 20,3 g (cis/trans-3(4'-Chlorphenyl)-4-(1''H-4''-chlorpyrazol-1''-yl)-2,3,4,5-tetrahydro-1-pyrazolcarbonsäure-(4-trifluormethoxy)anilid als hellgelbes, zähes Öl.

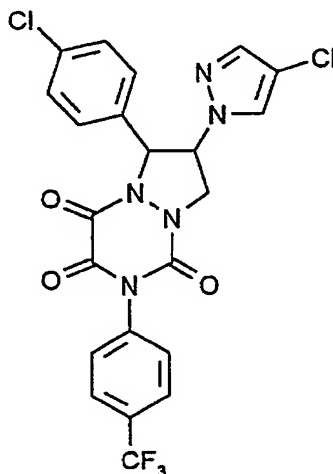
$^1\text{H-NMR}$ in DMSO: $\delta = 9,25$ (s) u. $9,24$ (s), 1H; $\delta = 8,13$ (s) 1H; $\delta = 7,75-7,15$ (m), 9H; $\delta = 6,05$ (d) und $5,8$ (d), 1H; $\delta = 5,5$ (m) und $5,25$ (m), 1H; $\delta = 4,6-3,7$ (m), 3H.

Beispiel 2



2,8 g 3-(4'-Chlorphenyl)-4-(1''-H-4''-chlorpyrazol-1''-yl)-2,3,4,5-tetrahydro-1-pyrazolcarbonsäure-(4-trifluormethyl)anilid werden in 20 ml Essigester gelöst und anschließend mit 1,8 g Acetylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch läßt man 48 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Die dann ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt. Man erhält 2-Acetyl-3-(4'-chlorphenyl)-4-(1''-H-4''-chlorpyrazol-1''-yl)-2,3,4,5-tetrahydro-1-pyrazolcarbonsäure-(4-trifluormethyl)anilid als farblose Kristalle mit dem Schmelzpunkt 164°C.

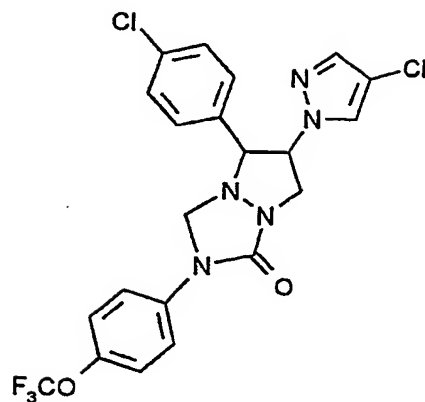
Beispiel 3



2,8 g cis/trans 3-(4'-Chlorphenyl)-4-(1''-H-4''-chlorpyrazol-1''-yl)-2,3,4,5-tetrahydro-1-pyrazolcarbonsäure-(4-trifluormethyl)anilid werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und 0,9 g Oxalylchlorid zugegeben. Nach 5 min werden 1,2 g Pyridin zugesetzt. Es wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann mit 30 ml Wasser versetzt, mit 100 ml Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase abgetrennt über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird über eine Kieselgelsäule chromatographiert. Laufmittel Hexan/Aceton 7 : 3.

Man erhält als Fraktion 1 700 mg des Isomeren A der oben gezeigten Verbindung als farblose Kristalle mit Schmelzpunkt 217°C und als Fraktion 2 das Isomere B als gelben Schaum.

Beispiel 4



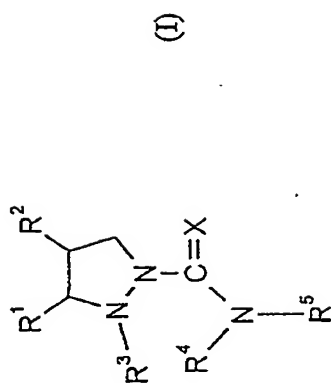
3,0 g cis/trans 3-(4'-Chlorphenyl)-4-(1''-4''-chlorpyrazol-1''-yl)-2,3,4,5-tetrahydro-1H-pyrazolcarbonsäure-(4-trifluormethoxy)anilid werden in 20 ml Ameisensäure gelöst, 1,0 g Paraformaldehyd zugegeben und anschließend 30 min auf 120°C erhitzt. Dann gibt man bei Raumtemperatur 100 ml Diethylether zu, versetzt mit 150 ml Wasser, trennt die organische Phase ab, trocknet sie über MgSO₄ und engt ein. Der Rückstand wird über eine Kieselgelsäule chromatographiert.

Als Fraktion 1 erhält man 700 mg des Isomeren A der oben gezeigten Verbindung als farblosen Schaum.

Als Fraktion 2 erhält man 1,6 g des Isomeren B als farblose Substanz mit dem Schmelzpunkt 161°C.

Analog zu den Herstellungsbeispielen 1 bis 4 und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Tetrahydropyrazole der Formel (I).

Tabelle 2



Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	physik. Charakterisierung
5			H	H		O	¹ H-NMR (DMSO-d ₆): δ = 9,16 (s), 1H; 8,1-7,1 (m), 10H; 6,02 (d) und 5,78 (d) 1H; 5,5 (m) und 5,25 (m), 1H; 4,6-3,7 (m), 3H;
6			H	H		O	¹ H-NMR (DMSO-d ₆): δ = 9,4 (s) und 9,38 (s), 1H; 8,14 (s), 1H; 7,9-7,25 (m) 9H; 6,07 (d) und 5,83 (d), 1H; 5,5 (m) und 5,25 (m), 1H; 4,6-3,7 (m), 1H;

Tabelle 2 - Fortsetzung

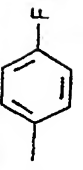
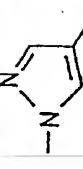
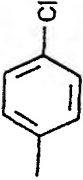
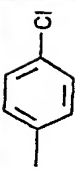
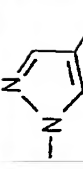
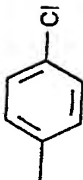
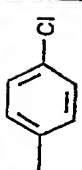
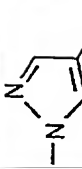
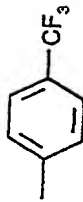
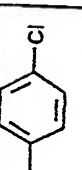
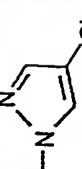

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	physik. Charakterisierung
7			H	H		O	¹ H-NMR (DMSO-d ₆): δ = 9,16 (s), 1H; 8,14 (s), 1H; 7,8-7,1 (m) 9H; 6,0 (d) und 5,76 (d), 1H; 5,5 (m) und 5,25 (m), 1H; 4,6-3,7 (m), 1H;
8			COOCH ₃	H		O	farbloser Schaum
9			COCH ₂ Cl	H		O	¹ H-NMR (DMSO-d ₆) v. Isomer A:; δ = 8,2 (s), 1H; 7,7-7,4 (m), 9H; 5,6 (d), 1H; 5,49 (m), 1H; 4,88 (d) 1H; 4,72 (m), 1H; 4,48 (d), 1H; 3,89 (m), 1H; Isomer B: gelber Schaum
10			COOCH ₃	H		O	¹ H-NMR (DMSO-d ₆) v. Isomer A:; δ = 7,9 (s), 1H; 7,6-7,1 (m), 9H; 5,5 (d), 1H; 4,93-4,73 (m), 2H; 3,8 (s) 3H; 3,8 (s), 3H; 3,78 (m), 1H; Isomer B: gelber Schaum

Tabelle 2 - Fortsetzung

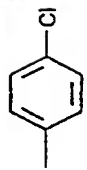
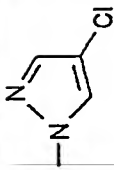
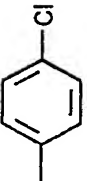
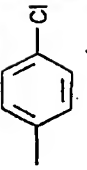
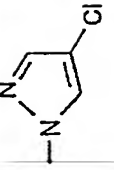
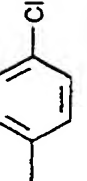
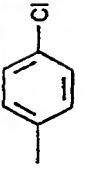
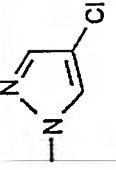

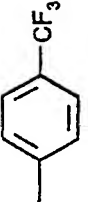
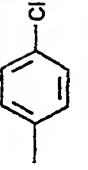
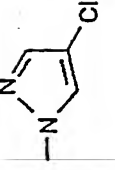
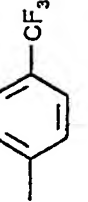
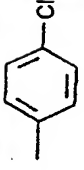
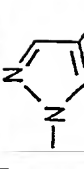
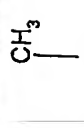
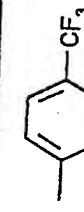
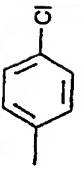
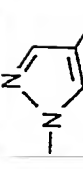
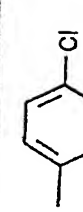
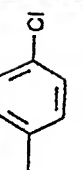
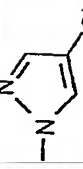
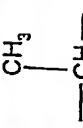
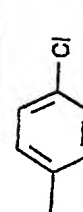
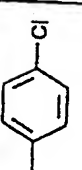
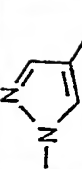
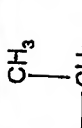
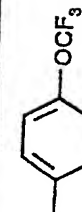
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	physik. Charakterisierung
11			COCH ₃	H		O	Isomer A: Fp. 161°C Isomer B: Fp. 205°C
12			COCH ₂ Cl	H		O	Isomer A: Fp. 196°C Isomer B: Fp. 195°C
13						O	
14			-CH ₂ -			O	¹ H-NMR (DMSO-d ₆): δ = 7,8-7,13 (m), 10H; 5,45-3,9 (m), 6H;

Tabelle 2 - Fortsetzung

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	physik. Charakterisierung
15						O	¹ H-NMR (DMSO-d ₆): CH ₃ : 1,43 (d) und 1,35 (d), 3H;
16			-CH ₂ -			O	gelber Schaum
17						O	¹ H-NMR (DMSO-d ₆): CH ₃ : δ = 1,43 (d) und 1,35 (d), 3H;
18						O	¹ H-NMR (DMSO-d ₆): δ = 7,58-7,06 (m), 10H; 5,19-3,88 (m), 5H; 1,55 (d) und 1,48 (d), 3H;

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration. 5

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind. 10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0% bedeutet; daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkten z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 1, 5 und 6 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,001% eine Abtötung von 100% nach 3 Tagen. 15

Beispiel B

Plutella-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether 20

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind. 25

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet; daß keine Raupen abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkten z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 1 und 6 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,0001% eine Abtötung von 80% nach 3 Tagen. 30

Beispiel C

Heliothis virescens-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration. 40

Sojabtriebe (*Glycine max*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospentraupe (*Heliothis virescens*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet; daß keine Raupen abgetötet wurden. 45

In diesem Test bewirkten z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 1, 5, 6, 7, 8 und 10 (Isomer B) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,001% eine Abtötung von mindestens 85% nach 3 Tagen.

Beispiel D

Nephotettix-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether 55

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Grünen Reiszikade (*Nephotettix cincticeps*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind. 60

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0% bedeutet; daß keine Zikaden abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkten z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 1, 3 (Isomer B), 5, 6, 7, 9 (Isomer A) und 11 (Isomer A) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1% eine Abtötung von 100% nach 6 Tagen. 65

Beispiel E

Fliegen-Test

Testtiere: *Musca domestica*, Stamm WHO (N)

Lösungsmittel:

35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether
35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

Zwecks Herstellung einer geeigneten Formulierung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

2 ml dieser Wirkstoffzubereitung werden auf Filterpapierscheibem (\varnothing 9,5 cm) pipettiert, die sich in Petrischalen entsprechender Größe befinden. Nach Trocknung der Filterscheiben werden 25 Testtiere in die Petrischalen überführt und abgedeckt.

Nach 6 Stunden wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung ermittelt. Die Wirksamkeit drückt man in % aus. Dabei bedeutet 100%, daß alle Fliegen abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Fliegen abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkten z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 6 und 11 (Isomer A) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 1 000 ppm eine Abtötung von 100%.

Beispiel F

Schaben-Test

Testtiere: *Blattella germanica* oder *Periplaneta americana*

Lösungsmittel:

35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether
35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

Zwecks Herstellung einer geeigneten Formulierung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

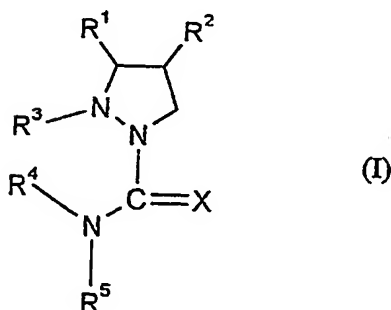
2 ml dieser Wirkstoffzubereitung werden auf Filterpapierscheibem (\varnothing 9,5 cm) pipettiert, die sich in Petrischalen bzw. P. americana überführt und abgedeckt.

Nach 3 Tagen wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Schaben abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Schaben abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkten z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 1, 3 (Isomer A), 6 und 9 (Isomer B) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 1 000 ppm eine Abtötung von 100%.

Patentansprüche

1. Substituierte Tetrahydropyrazole der Formel (I)



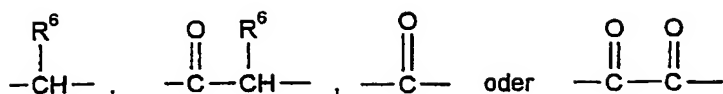
in welcher

R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Hetaryl steht,

R² für einen fünf- oder sechsgliedrigen, ein bis vier Stickstoffatome enthaltenden, gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls benzokondensierten Heterocyclus steht,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Alkylsulfonyl, Mono- oder Dialkylaminocarbonyl stehen oder R³ und R⁴ gemeinsam für den Rest A stehen, wobei

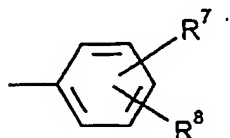
A für eine der Gruppen



steht,

R⁶ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R⁵ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl oder für den Rest



steht, worin

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryloxy oder Arylthio, gegebenenfalls substituiertes Mono- oder Dialkylamino, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für Alkoxy-carbonyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkylthionyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylthionyl, Halogenalkylsulfonyl oder Halogenalkoxycarbonyl stehen oder

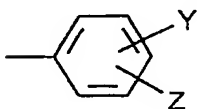
worin

R⁷ und R⁸ gemeinsam für gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoffatome enthaltendes und gegebenenfalls substituiertes Alkandiyl stehen und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht sowie ihre enantiomerenreinen Formen.

2. Substituierte Tetrahydropyrazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, CN, NO₂, C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₁–C₆-Alkylthio, C₁–C₆-Halogenalkyl, C₁–C₆-Halogenalkoxy, C₁–C₆-Halogenalkylthio, C₁–C₆-Alkoxy-carbonyl oder Di-C₁–C₆-alkylamino substituiertes Pyridyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Thienyl, Thiazolyl oder für den Rest

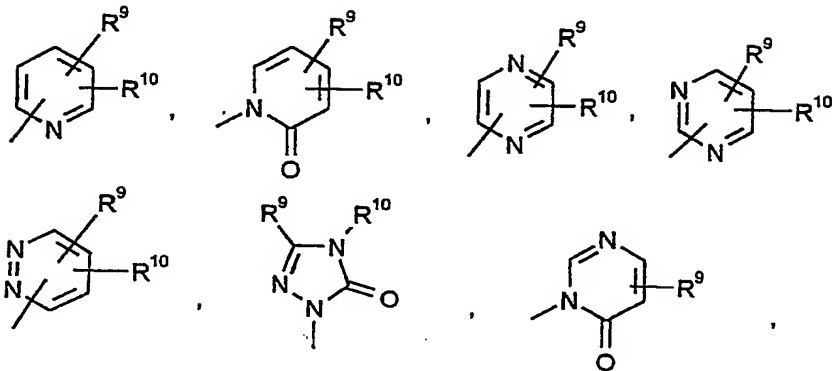
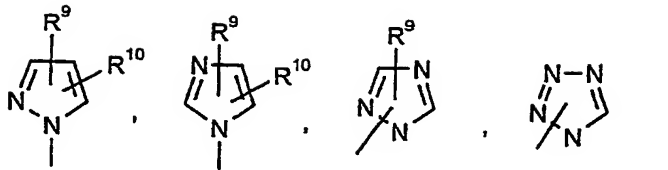


worin

Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₁–C₆-Alkylthio, C₁–C₆-Halogenalkyl, C₁–C₆-Halogenalkoxy, C₁–C₆-Halogenalkylthio, C₁–C₆-Alkoxy-carbonyl, C₁–C₆-Halogenalkoxycarbonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy oder C₁–C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenoxy oder Phenylthio, für C₂–C₆-Alkenyl, C₂–C₆-Alkinyl, C₁–C₄-Alkylthionyl, C₁–C₄-Alkylsulfonyl, C₁–C₄-Halogenalkylthionyl, C₁–C₄-Halogenalkylsulfonyl, für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁–C₄-Alkoxy substituiertes Mono- oder Di-C₁–C₆-alkylamino stehen oder

Y und Z gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes 3,4-Methylen-dioxy oder 3,4-Ethylendioxy stehen,

R² für einen heterocyclischen Rest aus der Reihe

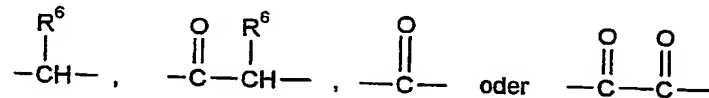


steht,
worin

R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₁–C₆-Alkylthio, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Halogenalkoxy, C₁–C₄-Halogenalkylthio, C₁–C₆-Alkoxycarbonyl oder Di-C₁–C₄-alkylamino stehen,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁–C₅-Alkyl, C₁–C₅-Alkylcarbonyl, C₁–C₅-Alkoxycarbonyl, C₁–C₅-Alkylsulfonyl, Mono- oder Di-C₁–C₅-alkylaminocarbonyl stehen oder

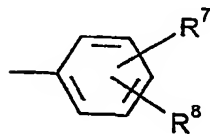
R³ und R⁴ gemeinsam für den Rest A stehen, wobei



steht,

R⁶ für Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl steht,

R⁵ für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁–C₄-Halogenalkoxy substituiertes C₁–C₆-Alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁–C₄-Halogenalkyl oder C₁–C₄-Halogenalkoxy substituiertes C₃–C₇-Cycloalkyl oder für den Rest



steht,
worin

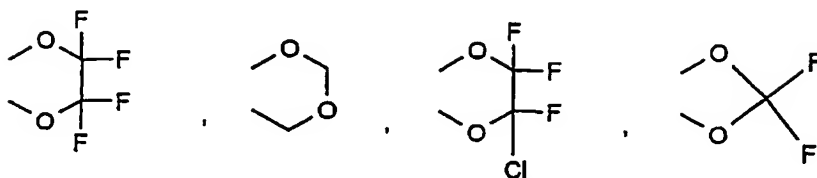
R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₆-Halogenalkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₁–C₆-Halogenalkoxy, C₁–C₆-Alkylthio, C₁–C₆-Halogenalkylthio, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₆-Alkoxy oder C₁–C₆-Halogenalkyl substituiertes Phenoxy oder Phenylthio,

für gegebenenfalls durch Halogen, C₁–C₄-Alkoxy oder C₁–C₄-Halogenalkoxy substituiertes Mono- oder Di-C₁–C₆-alkylamino,

für gegebenenfalls durch Halogen, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy oder C₁–C₄-Alkylthio substituiertes C₃–C₇-Cycloalkyl,

für C₁–C₆-Alkoxycarbonyl, C₂–C₆-Alkenyl, C₂–C₆-Alkynyl, C₁–C₄-Alkylthionyl, C₁–C₄-Alkylsulfonyl, C₁–C₄-Halogenalkylthionyl, C₁–C₄-Halogenalkylsulfonyl oder C₁–C₄-Halogenalkoxycarbonyl stehen oder worin

R⁷ oder R⁸ gemeinsam für einen der Reste



5

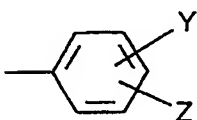
10

stehen und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

3. Substituierte Tetrahydropyrazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R¹ für den Rest

15



20

steht,

worin

25

Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₃-Alkylthio, C₁–C₃-Halogenalkyl, C₁–C₃-Halogenalkoxy, C₁–C₃-Halogenalkylthio, C₁–C₃-Alkoxycarbonyl, C₁–C₃-Halogenalkoxycarbonyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₃-Alkyl, C₁–C₃-Alkoxy oder C₁–C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenoxy oder Phenylthio,

30

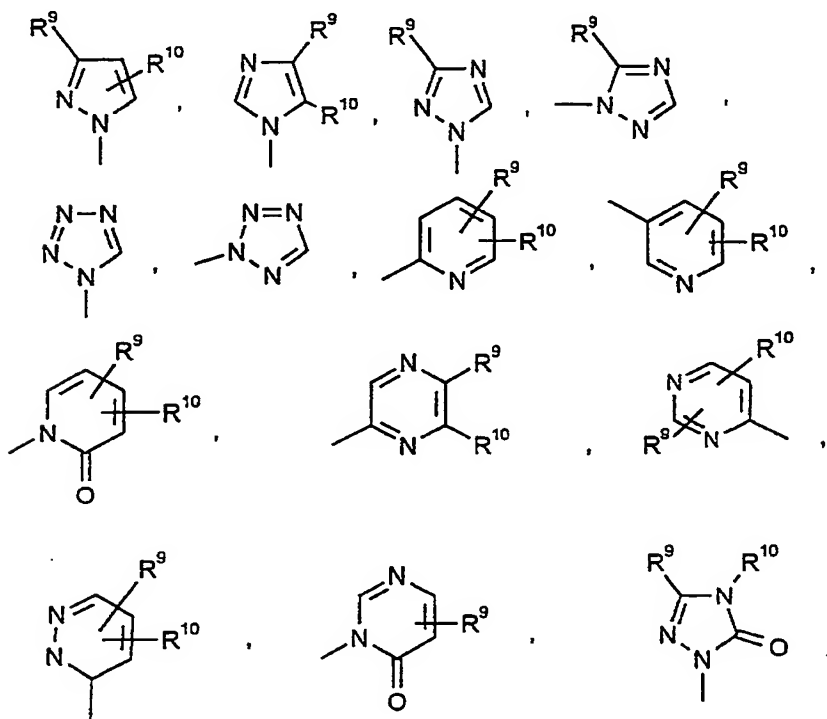
für C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkynyl, C₁–C₃-Alkylthionyl, C₁–C₃-Alkylsulfonyl, C₁–C₃-Halogenalkylthionyl, C₁–C₃-Halogenalkylsulfonyl oder

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁–C₃-Alkoxy substituiertes Mono- oder Di- C₁–C₃-alkylamino stehen oder

Y und Z gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes 3,4-Methylenedioxy oder 3,4-Ethylenedioxy stehen,

35

R² für einen heterocyclischen Rest aus der Reihe



40

45

50

55

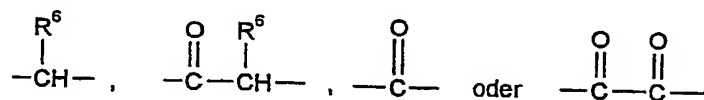
60

65

steht,

worin

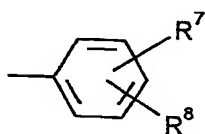
R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl stehen,
 R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder
 Chlor substituiertes C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkylcarbonyl, C₁–C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁–C₄-Alkylsulfonyl,
 Mono- oder Di-C₁–C₄-alkylaminocarbonyl stehen oder
 R³ und R⁴ gemeinsam für den Rest A stehen, wobei
 A für eine der Gruppen



steht,

R⁶ für Wasserstoff oder C₁–C₃-Alkyl steht,

R⁵ für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁–C₃-Halogenalkoxy substituiertes C₁–C₄-Alkyl,
 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₃-Halogenalkyl oder C₁–C₃-Halogenalkoxy substituier-
 tes C₃–C₆-Cycloalkyl oder für den Rest



steht,

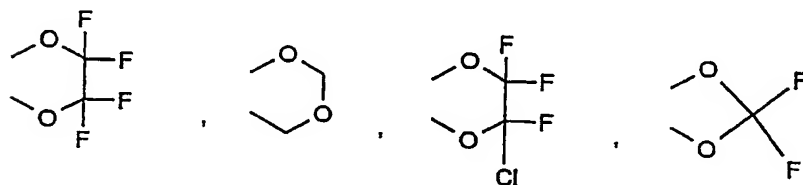
worin

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁–C₄-Alkyl,
 C₁–C₃-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₃-Halogenalkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, C₁–C₃-Halogenalkylthio,
 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₃-Alkyl, C₁–C₃-Alkoxy oder C₁–C₃-Halogenal-
 kyl substituiertes Phenoxy,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₃-Alkoxy oder C₁–C₃-Halogenalkoxy substituiertes
 Mono- oder Di-C₁–C₄-alkylamino,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₃-Alkyl, C₁–C₃-Alkoxy oder C₁–C₃-Alkylthio substitu-
 iertes C₃–C₆-Cycloalkyl, für C₁–C₄-Halogenalkylsulfonyl oder

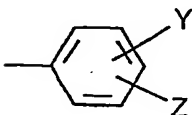
R⁷ und R⁸ gemeinsam für einen der Reste



stehen und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

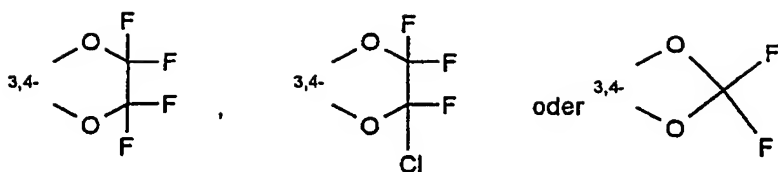
4. Substituierte Tetrahydropyrazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 R¹ für den Rest



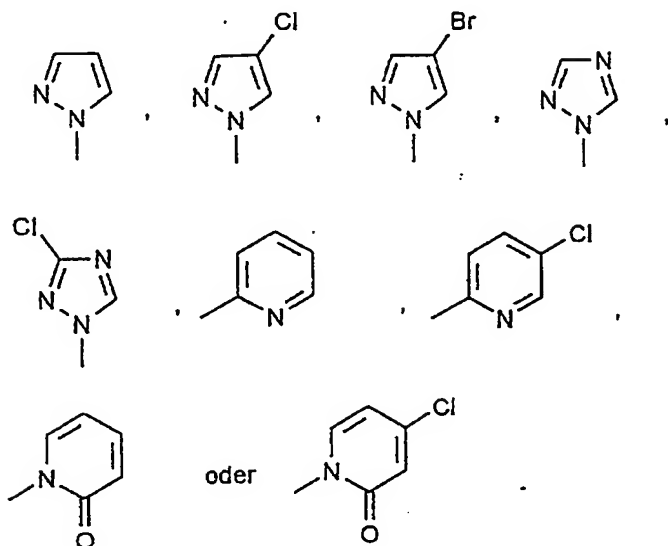
steht,

worin

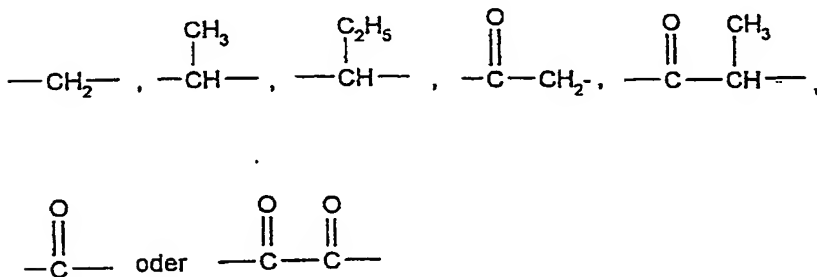
Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy,
 C₁–C₃-Halogenalkyl oder C₁–C₃-Halogenalkoxy stehen oder
 Y und Z gemeinsam für einen der Reste



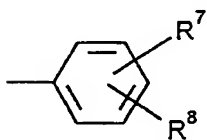
stehen,
R² für einen heterocyclischen Rest aus der Reihe



steht,
R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder
Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Propyl, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl oder Ethox-
ycarbonyl oder
R³ und R⁴ gemeinsam für einen Rest A stehen, wobei
A für eine der Gruppen

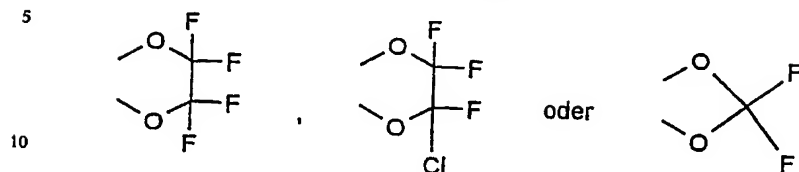


R⁵ für gegebenenfalls durch C₁–C₃-Halogenalkyl substituiertes C₃–C₆-Cycloalkyl oder für den Rest



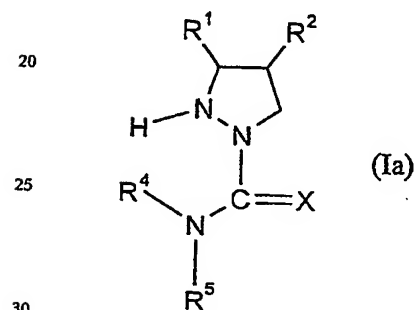
steht,
worin
R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₄-Alkyl,

C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Halogenalkylthio stehen oder für C₁-C₃-Halogenalkylsulfonyl oder R⁷ und R⁸ gemeinsam für einen der Reste

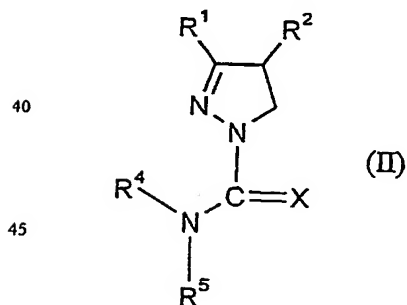


stehen und
X für Sauerstoff steht.

15 5. Verfahren zur Herstellung der substituierten Tetrahydropyrazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man A) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ia)

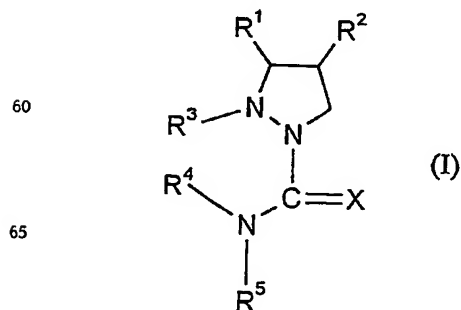


in welcher
R¹, R², R⁴, R⁵ und X die oben bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben,
Dihydropyrazole der Formel (II)



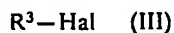
50 in welcher
R¹, R², R⁴, R⁵ und X die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart eines Reduktionsmittels,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels reduziert,
und daß man

55 B) zum Erhalt von substituierten Tetrahydropyrazolen der Formel (I)

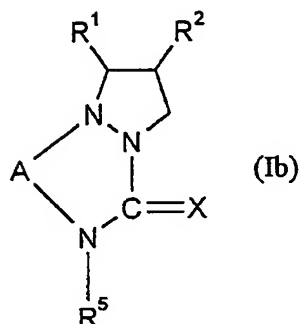


in welcher
 R^1, R^2, R^4, R^5 und X die oben angegebene Bedeutung haben und
 R^3 die oben angegebene Bedeutung mit Ausnahme von Wasserstoff hat,
 Verbindungen der obigen Formel (Ia),

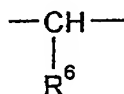
in welcher
 R^1, R^2, R^4, R^5 und X die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Verbindungen der Formel (III)



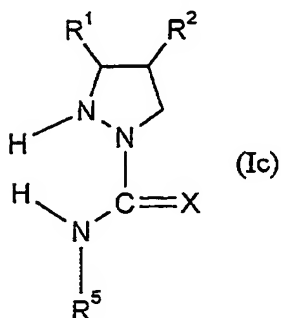
in welcher
 R^3 die oben angegebene Bedeutung mit Ausnahme von Wasserstoff hat und
 Hal für Halogen steht,
 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt und daß
 man
 C) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib)



in welcher
 A, R^1, R^2, R^5 und X die oben bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben,
 entweder
 α) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib), in welcher A für



steht, Verbindungen der Formel (Ic)

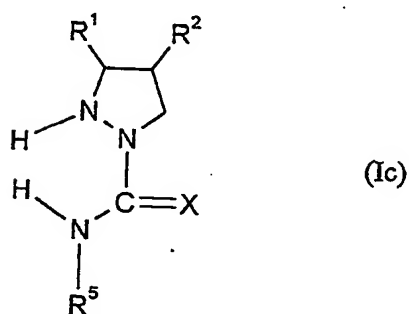


in welcher
 R^1, R^2, R^5 und X die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Aldehyden der Formel (IV)

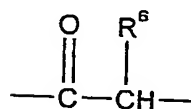


in welcher
 R^6 die oben angegebene Bedeutung hat
 in Gegenwart einer Säure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt oder

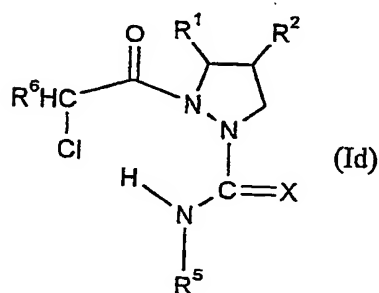
β) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib) in welcher A für —CO— oder —COCO— steht, Verbindungen der Formel (Ic)



in welcher
 R¹, R², R⁵ und X die oben angegebene Bedeutung haben, mit Phosgen oder mit Oxalylchlorid
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base
 umgesetzt oder
 γ) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib), in welcher A für



steht, Verbindungen der Formel (Id)



in welcher
 R¹, R², R⁵, R⁶ und X die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines
 Verdünnungsmittels mit einer Base umgesetzt.
 6. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet, durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der
 Formel (I) gemäß Anspruch 1.
 7. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen.
 8. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens eine Verbin-
 dung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
 9. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Ver-
 bindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln
 vermischt.